

L15 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION  
LTD

AN 1993-054250 [07] WPIDS

DNN N1993-041391 DNC C1993-024278

5 TI Strippable pressure-sensitive adhesive and adhesive prods. - comprise base  
polymer of high elasticity and blowing agent having adhesiveness reduced  
on heating.

DC A81 G03 T04 U11 V04

IN AIZAWA, K; KAWANISHI, M

10 PA (NITL) NITTO DENKO CORP

CYC 5

PI EP 527505 A2 19930217 (199307)\* EN 8p

R: DE FR GB

JP 05043851 A 19930223 (199313) 5p <--

15 EP 527505 A3 19930526 (199403)

US 5609954 A 19970311 (199716) 6p

EP 527505 B1 19981223 (199904) EN

R: DE FR GB

DE 69227955 E 19990204 (199911)

20 JP 2970963 B2 19991102 (199951) 5p

ADT EP 527505 A2 EP 1992-113918 19920814; JP 05043851 A JP 1991-228861  
19910814; EP 527505 A3 EP 1992-113918 19920814; US 5609954 A Cont of  
US

25 1992-929019 19920813, Cont of US 1993-164844 19931209, US 1995-407035  
19950317; EP 527505 B1 EP 1992-113918 19920814; DE 69227955 E DE  
1992-627955 19920814, EP 1992-113918 19920814; JP 2970963 B2 JP  
1991-228861 19910814

FDT DE 69227955 E Based on EP 527505; JP 2970963 B2 Previous Publ. JP  
05043851

30 PRAI JP 1991-228861 19910814

AN 1993-054250 [07] WPIDS

AB EP 527505 A UPAB: 19930924

35 Adhesive (I) comprises a highly elastic base polymer whose dynamic modulus  
of elasticity is in the range 250,000-10,000,000 dyne/cm<sup>2</sup> at a temp.  
between ambient and 150 deg.C with a small rate of change with temp.,  
contg. a blowing agent, the adhesiveness of (I) being reduced or lost on  
expansion or blowing of the blowing agent.

Also claimed is an adhesive material (Ia) comprising a support having  
a layer of (I) on at least one side.

40 USE/ADVANTAGE - (Ia) is useful as a masking film or sheet (claimed)  
e.g. for the protection of glass, metal and plastic sheets, etc.; and a  
label (claimed); as (temporary) fixing film or sheet (claimed) in the  
prodn. of articles such as electronic parts, e.g. solar batteries, thermal

heads, printed circuit boards and semi-conductor chips; and for gap filling because (I) expands on heating. (I) and (Ia) are easily re-applied (e.g. for repositioning) at ambient temp.; are capable of following the shaping of an adherent material during forming; and adhesion can be reduced or eliminated by heating to expand the blowing agent  
0/0

ABEQ US 5609954 A UPAB: 19970417

An adhesive material, comprising: a support having on at least one side of it a strippable pressure-sensitive adhesive layer comprising a highly elastic base polymer whose dynamic modulus of elasticity is in the range of from 250,000 to 10,000,000 dyne/cm<sup>2</sup> at a temp. between ambient temp. and 150 deg. C., the base polymer having incorporated in it a blowing agent, where the adhesive layer reduces or loses its adhesiveness on expansion or blowing of the blowing agent, and where the blowing agent is heat-expandable fine particles, the heat-expandable fine particles comprising first particles and second particles, the first particles having an average particle dia. of less than or equal to 7  $\mu$ m, and the second particles having an average particle dia. of greater than or equal to 10  $\mu$ m, where the first particles are present in an amt. of between about 1 and about 50 wt. percent based on the wt. of the sum of the first and second particles.

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 4 3 8 5 1

(43) 公開日 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 2 月 2 3 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09J 9/00	JAU	6770-4J		
7/02	JKJ	6770-4J		
11/04	JAT	6770-4J		
11/06				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平 3 - 2 2 8 8 6 1	(71) 出願人	0 0 0 0 0 3 9 6 4 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
(22) 出願日	平成 3 年 ( 1 9 9 1 ) 8 月 1 4 日	(72) 発明者	相澤 馨 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東 電工株式会社内
		(72) 発明者	川西 道朗 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東 電工株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 藤本 勉

(54) 【発明の名称】 剥離性感圧接着剤及びその粘着部材

(57) 【要約】

【目的】 貼り直しが容易であり、被着体の加工時に良好な密着追随性を示し、加熱処理による接着力の低下性に優れ、種々の被着体に適用できて作業性に優れる剥離性感圧接着剤、ないし粘着部材を得ること。

【構成】 常温から 1 5 0 ℃において動的弾性率が 5 0 万～1 0 0 0 万 dyne/cm<sup>2</sup> の範囲にあり、かつその変化率が小さい高弾性ポリマーをベースポリマーとする感圧接着剤に発泡剤を配合してなり、加熱処理による発泡剤の膨脹ないし発泡で接着力が低下ないし消失するようにした剥離性感圧接着剤、及びその感圧接着層を支持基材の片面又は両面に有する粘着部材。

【効果】 被着体の絞り加工等にも密着追随して変形する表面保護材や、被着体を容易に位置修正できて固定後は位置ずれがなく、位置合せ精度に優れる仮止め材等としての粘着部材が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 常温から150℃において動的弾性率が50万～1000万dyne/cm<sup>2</sup>の範囲にあり、かつその変化率が小さい高弾性ポリマーをベースポリマーとする感圧接着剤に、発泡剤を配合してなることを特徴とし、加熱処理による発泡剤の膨脹ないし発泡で接着力が低下ないし消失するようにした剥離性感圧接着剤。

【請求項2】 支持基材の片面又は両面に、請求項1に記載の剥離性感圧接着剤からなる感圧接着層を有することを特徴とする粘着部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高弾性ポリマーからなる感圧接着剤に発泡剤を配合してなり、貼り直しが容易で加工時の密着追随性、接着力の低下性に優れる剥離性感圧接着剤、及びその粘着部材に関する。

## 【0002】

【発明の背景】 セラミックシートや電子部品ないしその材料等の仮止め材、あるいは金属板等の表面保護材などにおけるように、使用目的を終えた粘着部材を被着体より容易に剥離できることが要求される用途に用いられる剥離性感圧接着剤の提供が課題となって久しい。

【0003】 しかし、その剥離性感圧接着剤に要求される性能は時事変化し、より高度化している。位置修正などのため貼り直しが容易な仮止め材の要請はその例である。この場合、セラミックシートや電子部品等の被着体に損傷を与えることなく剥がすことができて、しかも被着体の固定に必要な接着力が要求されると共に、貼着目的終了後の円滑な剥離性も要求される。

【0004】 一方、絞り加工等にも密着追随する表面保護材の要請などもある。この場合には、接着力の経時上昇も勘案した接着力と剥離性の高度なバランスが要求され、接着力が大きいと貼着目的終了後の円滑な剥離を不能にする。

## 【0005】

【従来の技術】 従来、剥離性感圧接着剤としては、高温（150℃）における動的弾性率が小さいポリマー（20万dyne/cm<sup>2</sup>以下）をベースポリマーとする感圧接着剤に、発泡剤を配合したものが知られていた（特開昭56-61468号公報）。しかしながら、加熱処理により接着力が例えば350g/20mmから450g/20mmに上昇する場合もあるなど、接着力の低下性に乏しく剥離性の点で満足できない問題点があつた。

【0006】 常温での動的弾性率が低いポリマーをベースポリマーに用いて、加熱処理による接着力の低下性を改善したものも提案されている（特開昭61-174857号公報）。しかし、常温での接着力が大きすぎてセラミックシート等を損傷させずに貼り直すことができない難点を有する。

【0007】 一方、紫外線硬化型感圧接着剤に発泡剤を

配合し、紫外線照射と加熱で硬化処理と発泡処理をするようにしたものが提案されている（特開昭63-17981号公報）。しかし、加熱装置のほか紫外線照射装置を必要とすること、大型被着体への適用や陰問題で積層処理が困難であるなどの適用対象の制約が大きいこと、硬化処理と発泡処理をバランスさせる必要があり、作業が繁雑で効率に劣ることなどの難点がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、常温での貼り直しが容易で、被着体の加工時に良好な密着追随性を示し、しかも加熱処理による接着力の低下性に優れ、種々の被着体に適用できて作業性に優れる剥離性感圧接着剤、ないし粘着部材を得ることを課題とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、常温から150℃において動的弾性率が50万～1000万dyne/cm<sup>2</sup>の範囲にあり、かつその変化率が小さい高弾性ポリマーをベースポリマーとする感圧接着剤に、発泡剤を配合してなることを特徴とし、加熱処理による発泡剤の膨脹ないし発泡で接着力が低下ないし消失するようにした剥離性感圧接着剤、及び支持基材の片面又は両面に、前記の剥離性感圧接着剤からなる感圧接着層を有することを特徴とする粘着部材を提供するものである。

## 【0010】

【作用】 上記した高い動的弾性率の範囲にあり、その動的弾性率の変化が常温から高温（150℃）にわたり小さい高弾性ポリマーでベースポリマーを形成することにより、セラミックシートに対してもそれを損傷させずに剥離できて容易に位置修正等の貼り直しをすることができると共に、金属板等の絞り加工などに良好に密着追随する剥離性感圧接着剤とすることができる。また、加熱処理による発泡剤の膨脹ないし発泡で接着力が良好に低下ないし消失する剥離性感圧接着剤とすることができる。

## 【0011】

【発明の構成要素の例示】 本発明の剥離性感圧接着剤は、そのベースポリマーが高弾性ポリマーからなる。用いる高弾性ポリマーは、動的弾性率が常温から150℃において50万～1000万dyne/cm<sup>2</sup>、好ましくは50万～800万dyne/cm<sup>2</sup>の範囲にあるものである。

【0012】 前記の動的弾性率が50万dyne/cm<sup>2</sup>未満では常温での接着力が大きすぎて貼り直し性に劣り、加熱処理による接着力の低下性に乏しく、接着力が上昇する場合もある。一方、動的弾性率が1000万dyne/cm<sup>2</sup>を超えると常温での接着力に乏しく、加熱処理時に発泡剤の膨脹ないし発泡が抑制されて接着力が満足に低下しない。

【0013】 前記に加えて本発明において用いる高弾性ポリマーは、常温から150℃における動的弾性率の変化率が小さいものである。その変化程度は5倍以内、就

中 3 倍以内が好ましい。

【0014】高弾性ポリマーを形成するモノマー成分等については特に限定はない。アクリル系感圧接着剤、ゴム系感圧接着剤、スチレン・共役ジエンブロック共重合体系感圧接着剤など、公知の感圧接着剤の調製に用いられるモノマー成分のいずれも用いることができる。

【0015】その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基、イソノニル基、イソデシル基、ドデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基の如き通例、炭素数が 20 以下のアルキル基を有するアクリル酸ないしメタクリル酸の如きアクリル酸系アルキルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、N-メチロールアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、酢酸ビニル、スチレン、イソプレン、ブタジエン、イソプチレン、ビニルエーテルなどがあげられる。

【0016】また、上記した高弾性ポリマーの条件を満たす天然ゴムや再生ゴムなどもベースポリマーに用いることができる。

【0017】感圧接着剤の調製には、必要に応じて架橋剤、粘着付与樹脂、可塑剤、充填剤、老化防止剤などの適宜な添加剤を併用してもよい。

【0018】感圧接着剤には発泡剤が配合される。これにより、加熱処理による含有発泡剤の膨脹ないし発泡で接着力が低下、ないし消失する剥離性感圧接着剤とすることができる。発泡剤の配合量は、接着力を低下させる程度に応じて適宜に決定してよい。一般には、ベースポリマー 100 重量部あたり 1~100 重量部、好ましくは 5~50 重量部、就中 10~40 重量部配合される。

【0019】用いる発泡剤については特に限定はなく、種々の無機系や有機系の発泡剤を用いる。無機系発泡剤の代表例としては、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、アジド類などがあげられる。

【0020】有機系発泡剤の代表例としては、水、トリクロロモノフルオロメタンやジクロロモノフルオロメタンの如き塩フッ化アルカン、アゾビスイソブチロニトリルやアゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレートなどの如きアゾ系化合物、パラトルエンスルホンヒドラジドやジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホンヒドラジド、4, 4'-オキシビス(ベンゼンスルホンヒドラジド)、アリルビス(スルホンヒドラジド)の如きヒドラジン系化合物、 $\rho$ -トルイレンスルホンセミカルバジドや 4, 4'-オキシビス(ベンゼンスルホンセミカルバジド)の如きセミカルバジド系化

合物、5-モルホルル-1, 2, 3, 4-チアトリアゾールの如きトリアゾール系化合物、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミンや N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソテレフタルアミドの如き N-ニトロソ系化合物などがあげられる。

【0021】発泡剤をマイクロカプセル化してなる熱膨脹性微粒子は、混合操作が容易であるなどの点より好ましく用いられる。熱膨脹性微粒子には、マイクロスフェア(商品名、松本油脂社製)などの市販物もある。なお本発明においては、必要に応じて発泡助剤を添加してもよい。

【0022】本発明の粘着部材は、剥離性感圧接着剤からなる感圧接着層を支持基材の片面又は両面に設けたものである。支持基材の片面に剥離性感圧接着剤からなる感圧接着層を設けた場合、他面に剥離性感圧接着剤でない通例の感圧接着剤からなる感圧接着層を設けてもよい。

【0023】支持基材には、プラスチックフィルム、紙、織布、不織布、金属箔、それらのラミネート体、発泡体などからなる適宜なものが用いられる。厚さは、100 $\mu$ m~5mmが一般的であるが、これに限定されない。剥離剤で処理した薄葉体などからなるセパレータを支持基材に用いて、感圧接着層を被着体に移着しうようにした粘着部材としてもよい。

【0024】支持基材に設ける感圧接着層の厚さは、適宜に決定してよい。一般には、1~500 $\mu$ m、就中 5~100 $\mu$ mとされる。

【0025】本発明の粘着部材は、被着体に貼着後その貼着目的を終えたのちに被着体より容易に剥離除去できることが要求される種々の用途に好ましく用いることができる。その例としては、金属板やプラスチック板、ガラス板などの汚損防止等を目的とした表面保護材やマスキング材などがあげられる。

【0026】また、セラミックコンデンサ、発振子、抵抗の如き電気部品や、液晶セル、プラズマディスプレイの如き表示デバイス、あるいは太陽電池、サーマルヘッド、プリント基板(フレキシブルタイプを含む)、半導体チップの如き電子部品などの種々の物品を製造する際などにおいて、その部品ないし物品や材料等の被着体を仮止めしたり、固定したりするための仮止め材や固定材としての用途、あるいはキャリヤテープなどとしての用途もあげられる。キャリヤテープとしての用途においては、加工工程用や出荷用などとして、粘着部材で被着体を所定の間隔、就中一定の間隔で接着保持した形態などとされる。

【0027】剥離性感圧接着剤からなる感圧接着層の接着力の低減化、ないし消失化は、加熱処理により感圧接着層における発泡剤を膨脹、ないし発泡させることにより行うことができる。加熱処理の条件は、発泡剤の発泡特性や、粘着部材に用いた支持基材の耐熱性などにより

適宜に決定してよい。加熱処理は、使用目的に応じて適宜な段階で行ってよい。

#### 【 0 0 2 8 】

【発明の効果】本発明によれば、動的弾性率の変化率が小さくて高温においても高い動的弾性率を維持するベースポリマーを用いた剥離性感圧接着剤としたので、貼り直しが容易であり、被着体の加工時における密着追従性に優れて、しかも加熱処理による接着力の低下性に優れて接着力が消失する場合もある。

【 0 0 2 9 】従って、かかる剥離性感圧接着剤からなる感圧接着層を有する表面保護材などとしての粘着部材は、被着体の絞り加工等にも密着追従して変形すると共に、保護目的達成後の剥離除去がスムーズで、作業の能率性に優れる。

【 0 0 3 0 】また、仮止め材などとしての粘着部材は、被着体を損傷させずに剥がすことができ被着体を容易に位置修正等することができ、固定後は位置ずれさせることなく強固な固定状態を堅持し、固定目的達成後の剥離除去もスムーズで、位置合せ精度や作業の能率性に優れる。

#### 【 0 0 3 1 】

##### 【実施例】

##### 実施例 1

アクリル酸エチル 5 0 部（重量部、以下同じ）とアクリル酸 2 - エチルヘキシル 5 0 部の共重合体からなる重量平均分子量 6 0 万のベースポリマー 1 0 0 部に、ポリウレタン系架橋剤 5 部、熱膨脹性微粒子（マイクロスフェア F - 3 0 1 D） 2 0 部を配合してなる剥離性感圧接着剤のトルエン溶液を調製した。次に、前記の溶液を、厚さ 5 0  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルムの片面に乾燥後の厚さが 4 0  $\mu\text{m}$  となるよう塗布し、加熱乾燥処理して表面保護材としての粘着部材を得た。

##### 【 0 0 3 2 】実施例 2

アクリル酸ブチル 1 0 0 部とアクリル酸 5 部とアクリロニトリル 1 0 部の共重合体からなる重量平均分子量 1 2 0 万のベースポリマー 1 0 0 部に、熱膨脹性微粒子（マイクロスフェア F - 8 0 S D） 1 5 部を配合してなる剥離性感圧接着剤のトルエン溶液を調製し、厚さ 2 5  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルムの両面に乾燥後の厚さが 3 0  $\mu\text{m}$  となるよう塗布し、加熱乾燥処理して仮止め材としての粘着部材を得た。

##### 【 0 0 3 3 】実施例 3

アクリルグラフトゴム（アクリル 2 0 部：MMA）からなるベースポリマー 1 0 0 部に、テルペン系粘着付与樹脂 1 0 部、Tg が 1 8 0  $^{\circ}\text{C}$  の高軟化点樹脂 6 0 部、架橋剤 2 部、熱膨脹性微粒子（マイクロスフェア F - 8 0 S D） 5 0 部を配合してなる剥離性感圧接着剤のトルエン溶液を調製し、厚さ 2 5  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルムの片面に乾燥後の厚さが 3 0  $\mu\text{m}$  となるよう塗布し、他面に熱膨脹性微粒子を含有しない感圧接着剤の溶液を乾燥

後の厚さが 3 0  $\mu\text{m}$  となるよう塗布し、加熱乾燥処理して固定材としての粘着部材を得た。

#### 【 0 0 3 4 】比較例 1

アクリル酸ブチル 1 0 0 部とアクリル酸 2 部の共重合体からなる重量平均分子量 3 5 万のベースポリマーを用いたほかは、実施例 1 に準じて剥離性感圧接着剤及び粘着部材を得た。

#### 【 0 0 3 5 】比較例 2

天然ゴムをベースポリマーに用いたほかは実施例 2 に準じて剥離性感圧接着剤及び粘着部材を得た。

#### 【 0 0 3 6 】評価試験

##### 動的弾性率

実施例、比較例で剥離性感圧接着剤の調製に用いたベースポリマーの常温から 1 5 0  $^{\circ}\text{C}$  における動的弾性率を測定した。その測定は、各設定温度において 2 枚のプレート間にベースポリマーを挟み、一方のプレートを回転させて、他方のプレートにおいてそのトルクを検出することにより行った。

#### 【 0 0 3 7 】接着力

実施例、比較例で得た粘着部材における剥離性感圧接着剤からなる感圧接着層につき、ステンレス板（SUS 3 0 4 BA 仕上げ面）に対する常温と、加熱処理後における接着力（1 8 0 度ピール）を J I S Z 0 2 3 7 に準拠して測定した。なお加熱条件は、実施例 1 及び比較例 1 の粘着部材については 1 0 0  $^{\circ}\text{C}$  で 1 分間、他は 1 5 0  $^{\circ}\text{C}$  で 1 分間とした。

#### 【 0 0 3 8 】絞り加工性

実施例 1 及び比較例 1 で得た粘着部材を厚さ 0. 2 mm のステンレス板に貼着して絞り加工し、周縁に長さ 2 0 mm の折り込み側辺を有する弁当箱の蓋体を形成したのち、加熱処理してその粘着部材を剥離した。前記の場合において、絞り加工後における粘着部材とステンレス板の密着状態、及び加熱処理後における粘着部材の剥離除去性につき評価した。評価の基準は、密着状態と剥離除去性の双方が良好な場合◎、いずれか一方が良好な場合○、剥がれ或は支持基材に損傷があり、粘着部材が破断したりして剥離除去が困難な場合×とした。

#### 【 0 0 3 9 】貼り直し性

実施例 2 及び比較例 2 で得た粘着部材を介して、所定の内部電極を印刷したコンデンサ形成用の未焼成セラミックシートの積層体（厚さ 1 mm）を 5 枚積み重ねた。前記の場合において、未焼成セラミックシート積層体の位置修正のための貼り直し性を評価した。評価の基準は、未焼成セラミックシートないし積層体を破断、損傷なく剥がせた場合◎、破断なく剥がせた場合○、剥がし時における破断、損傷が著しく未焼成セラミックシートの積層体が実用不能となった場合×とした。

#### 【 0 0 4 0 】剥離除去性

実施例 3 で得た粘着部材をその熱膨脹性微粒子を含有しない感圧接着層を介して支持台に貼着したのち、その上

に実施例 2 で得た粘着部材を介して前記の未焼成セラミックシートの積層体を 5 枚積み重ね、これを  $130\text{kg}/\text{cm}^2$  の圧力でプレスしたのち、実施例 3 の粘着部材におけるポリエステルフィルムは切断されないよう  $1.5\text{mm} \times 2.5\text{mm}$  角に切断した。次いで、支持台ごと  $150^\circ\text{C}$  で 1 分間加熱処理し、未焼成セラミックシートの積層体をチップごとに回収し、その際のチップの剥離除去性を評価した。評価の基準は、チップを破断、損傷なく剥が

せた場合◎、破断なく剥がせた場合○、剥がし時における破断、損傷が著しくチップが実用不能となった場合×とした。

【0041】上記の試験結果を表 1 に示した。なお動的弾性率については、常温と、 $150^\circ\text{C}$  における値を示した。

【表 1】

		実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
動的弾性率 ( $\text{万dyne}/\text{cm}^2$ )	常 温	180	300	90	110	90
	$150^\circ\text{C}$	200	100	60	20	6
接 着 力 ( $\text{g}/20\text{mm}$ )	常 温	350	245	130	650	720
	加 熱 後	0~10	0~10	30	430	870
絞 り 加 工 性		◎	—	—	×	—
貼 り 直 し 性		—	◎	—	—	×
剥 離 離 去 性		—	◎	◎	—	—